

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-275119

(43)Date of publication of application : 05.12.1986

(51)Int.Cl.

C01B 33/02

(21)Application number : 60-115049

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 28.05.1985

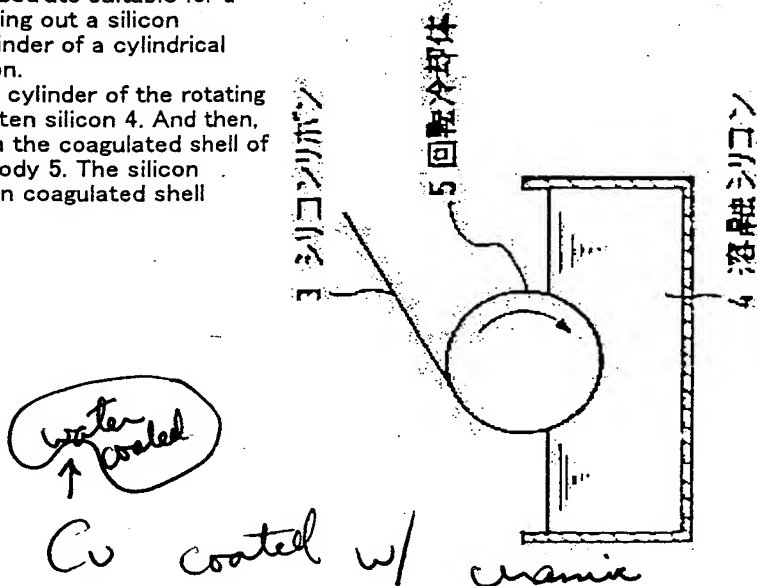
(72)Inventor : HAIDA OSAMU
ARAYA MATAO

(54) PRODUCTION OF SILICON RIBBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the stabilized silicon substrate suitable for a solar cell, without generating a crack by drawing out a silicon coagulated shell formed on a surface of a cylinder of a cylindrical rotating cooling body dipped in a molten silicon.

CONSTITUTION: A part of the surface of the cylinder of the rotating cylindrical cooling body 5 is dipped in the molten silicon 4. And then, said rotating cooling body 5 is rotated to form the coagulated shell of silicon on the surface of the cylinder of the body 5. The silicon ribbon 3 is produced by drawing out the silicon coagulated shell formed on the surface of the cylinder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-275119

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月5日

C 01 B 33/02

6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 シリコンリボンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-115049

⑰ 出 願 昭60(1985)5月28日

⑱ 発 明 者 拜 田 治 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者 荒 谷 復 夫 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
⑳ 代 理 人 弁理士 小杉 佳男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンリボンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 円筒状の回転冷却体の円筒面の一部を溶融シリコン中に浸漬し、該回転冷却体を回転させながら円筒面に生成するシリコン凝固殻を引き出すことを特徴とするシリコンリボンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、太陽電池あるいは太陽電池以外の電子材料用の多結晶シリコン基板等に用いられるリボン状シリコンの製造法に関するものである。

(従来の技術)

シリコンを用いた太陽電池は、結晶型とアモルファス型に大別される。結晶型太陽電池の基板には当初引上げ法により製造した単結晶が使用されたが、最近では鋳造法の採用によりコスト低減が計られている。しかし、この鋳造法においても結

塊を切断・研磨などの加工を施して基板を製造する工程の歩留りが非常に低いという欠点があった。そこで、加工による歩留りロスを少なくするためリボン状のシリコンを製造することが盛んに研究され、従来、数多くの方法が提案されてきた。

その中で製造速度が30m/秒という大きい利点を有する例として特開昭55-136548では、第4図に示すように単ロール1にノズル2から溶融シリコン4を吹きつけシリコンリボン3を製造する方法が知られている。しかしこの方法は、冷却速度が大きいため結晶粒径が20~30μmと小さくなり、光から電気への変換効率が低いという欠点がある。この方法のもう1つの欠点は、溶融シリコンと製造したリボンの組成がほぼ同じであり、凝固に伴う精製効果が利用できないことである。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、凝固時の精製効果を利用することができ、しかも結晶粒径の大きなシリコンリボンの

製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するための本発明の技術手段は、円筒状の回転冷却体の円筒面の一部を溶融シリコン中に浸漬し、この回転冷却体を回転させながらその円筒面に生成するシリコン凝固殻を引出すことを特徴とする。

(作用)

本発明は凝固による精製効果を有効に利用する方法として、回転冷却体の一部を溶融シリコン中に浸漬して凝固殻を生成する。公知のように、シリコンの凝固に伴う固液平衡分配係数(k)は、酸素を除く不純物元素については1より小さい。特に、例えば鉄では k が 8×10^{-3} であることからわかるように、金属元素の k が非常に小さいために、溶融シリコンが凝固する際に含有不純物は大部分溶融シリコン側に排出される。この凝固に伴う精製効果を利用すれば純度の良いシリコンリボンを得ることができる筈であるが、従来はこの精製効果は殆んど利用されていなかった。

この際に、上記回転冷却体の円筒面の側面での凝固殻の生成を防止することが重要である。これは、側面にも凝固殻が生成すると、凝固殻が回転冷却体に拘束されるため、シリコンリボンに割れが生じたり極端な場合には切断するのでこれを避けるためである。

回転冷却体の構造としては、熱伝導性のよい銅などの板で円筒ドラムを構成し、その内部に水冷あるいは空冷等の冷却機構を設ける。この内部水冷金属体(円筒ドラム)の外側を耐火物で覆う。

この回転冷却体の側面における凝固殻生成を防止するには、回転冷却体が側面で冷却されないような手段をとることである。

回転冷却体の側面は、断熱性耐火物を使用するとか、耐火物厚みを厚くするとか、内部水冷金属体と外部側面耐火物との間に隙間を設ける等の他、側面を保温あるいは加熱する機構を設けること等の構造により、側面凝固を起こさせない構成とする。

その理由を第4図の場合について説明する。この方法では、ロール表面側から凝固が進行するので、シリコンの凝固殻のうちロールの表面側の純度は高くなるのであるが、その分、凝固殻のうち外側の方の純度が低くなり平均的には原料となる溶融シリコンの純度とかわらない。したがって第4図の方法では凝固に伴う精製効果が全く利用できないのである。

これに対し本発明の方法においては、凝固に伴い不純物がバルクの溶融シリコン中に排出されるのでシリコンリボンの純度を高くすることができ、勿論、シリコンリボンの引出しを続けるにつれて溶融シリコンバルク中に不純物が蓄積され、溶融シリコンの純度が低下し、それにつれてシリコンリボンの純度も低下する。この不都合は、ある程度不純物が蓄積された時点で溶融シリコンを精製することにより解決できる。

以上の理由により回転冷却体の一部を溶融シリコン融液中に浸漬し、その円筒面に生成するシリコン凝固殻を引き出す方法が有効である。

回転冷却体に用いる耐火物としては、高温高強度材料として使用される窒化珪素や炭化珪素、窒化硼素などのセラミックスが適している。特に窒化珪素セラミックスが耐熱耐火物として最も適している。また、窒化硼素または窒化硼素を含有するセラミックスは、生成するシリコン中に硼素が微量含有されるとP型太陽電池として有利となる利点がある。

(実施例)

本発明の実施に好適に用いることのできる回転冷却体の例を第2図に示す。外部耐火物6には窒化珪素セラミックスを用い、円筒部の厚みを3mmとした。この外部耐火物6の円筒部を冷却するため銅製の内部水冷金属体7を内蔵した。ただし、内部水冷金属体による外部耐火物側面11の冷却を防止するため5mmの隙間8を設けた。なお、回転冷却体の円筒部の長さを8cm、直径を10cmとした。この回転冷却体の円筒部表面から2.5cmの位置までを溶融シリコンに浸漬し、回転させながらシリコンリボンを製造する。

実験を行なった。

製造したシリコンリボンの結晶粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以上あり、第4図に示した単ロール法の $20\sim30\mu\text{m}$ に比べて著しく大きくなった。また、シリコンリボン中の不純物濃度を原料シリコン融液のそれより低くすることができた。例えば、鉄の場合、濃度をシリコン融液の $4/1000$ の低濃度にする事ができた。

さらに、以上の実験における熔融シリコンの過熱度とシリコンリボン引上げ速度を変化させた場合の生成リボンの割れの有無との関係を探った結果を第3図に示した。

第3図は横軸に熔融シリコンの過熱度すなわち熔融シリコンの温度とシリコン融点との差をとり、縦軸にシリコンリボン引上げ速度をとって、これらをパラメータとして割れの無いリボンを○印、割れの生じたリボンを×印でプロットした。同図に示されるように、熔融シリコン過熱度をシリコンリボン引上げ速度によって決まる臨界値(C曲線)より高い値にすることにより、シリ

体の材質、構造にも当然のことながら依存する。したがって、この臨界値は、回転冷却体の材質、構造とシリコンリボン引上げ速度に依存して定められる値である。

(発明の効果)

本発明により割れ発生が無く、従って安定して太陽電池用シリコン基板を製造することができる。また、本発明により、従来の単ロール法に比べ結晶粒径を著しく大きくすることができる。さらに、本発明によれば、凝固による精製効果を利用し、シリコンリボンの純度を高めることができる。

本発明は、多結晶体として使用可能な太陽電池以外の電子材料としてのシリコン基板の製造にも適用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明法を示す概念図、第2図は本発明の実施に好適な回転冷却体の斜視図、第3図はシリコンリボンの割れ防止条件を示すグラフ、第4図は従来の単ロール法によるシリコンリボン

の製造方法の説明図である。

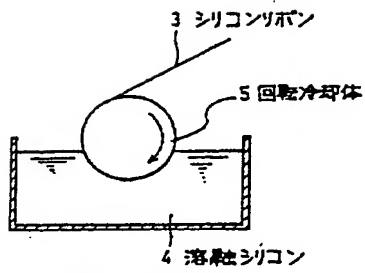
この現象は次のように解釈される。第2図に示した回転冷却体5の円筒面の1つの母線をAとし母線Aを通る円筒側面の半径をBとする。A部が熔融シリコンの湯面から離れて大気中に在る間にB部の温度は低下するので、A部が再び湯面に入る時、側面B部に凝固殻が生成される。熔融シリコンの過熱度が高くまたシリコンリボン引上げ速度すなわち回転冷却速度が遅い場合には、A部が再び湯面を離れるまでの間に側面B部に生成した凝固殻は再溶解する。このため、凝固殻が回転冷却体5に拘束されることによるシリコンリボンの割れが発生しないと考えられる。

以上、本発明のように熔融シリコンの過熱度をシリコンリボンの引上げ速度によって決まる臨界値以上に保持することにより、割れの無いシリコンリボンを製造することができる。なお、既に説明したようにこの臨界値は、凝固殻の再溶解に関係している。一方、凝固殻の再溶解は、回転冷却体の外部耐火物の材質、隙間8の値など回転冷却

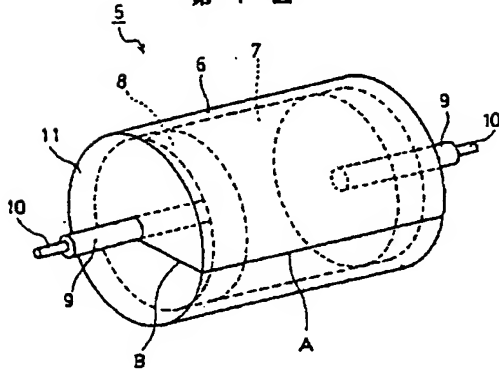
の製造方法の説明図である。

- 1…単ロール、2…ノズル、3…シリコンリボン、4…熔融シリコン、5…回転冷却体、6…外部耐火物、7…内部水冷金属体、8…隙間、9…支持軸、10…冷却水給排水パイプ、11…外部耐火物側面

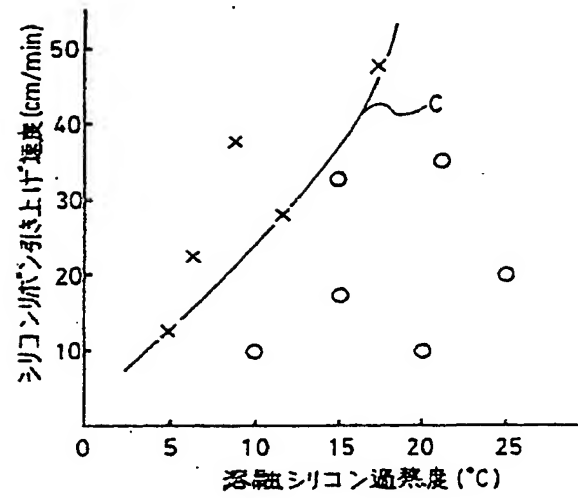
出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 小杉佳男
弁理士 齋藤和則



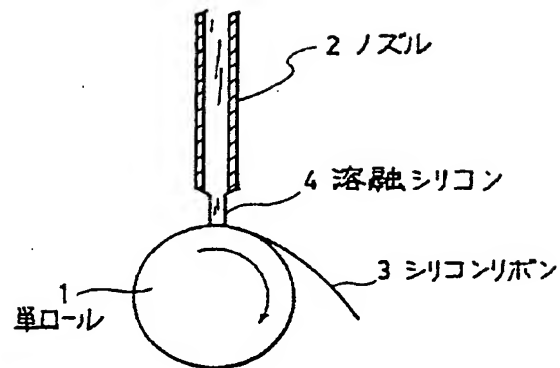
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図